# Leitfähigkeitsmessungen im Aceton.*)

## Verhalten von verdünnten Salzlösungen bei 0, 25 und 50°.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

**Auszug**

aus der **Rostocker Inaugural-Dissertation**

von **Gebhard Busch**

geb. 24. Juli 1902 in Greifswald.

Referent: Herr Prof. Dr. Paul Walden.

Rostock 1926.

Als Lösungsmittel gelangte ein aus der Bisulfitverbindung gewonnenes Aceton von der Firma Kahlbaum zur Verwendung. Es wurde zunächst einer Destillation unterworfen und die mittlere Fraktion mit gereinigtem und entwässertem Kaliumkarbonat etwa vier Wochen lang getrocknet. Das so getrocknete Produkt hatte nach dem Abdestillieren eine Eigenleitfähigkeit von $0{,}6 \cdot 10^{-7}$ reziproken Ohm bei 25°.

*) **Anmerkung:** Die experimentellen Ergebnisse der Arbeit sind in der Zeitschrift für physikalische Chemie Band 123, Seite 429, (Jahrgang 1926) veröffentlicht worden.

Als Temperaturbäder bei 0 und 25° wurden die üblichen Anordnungen (schmelzendes Eis und Thermostat mit Thermoregulator) angewandt. Bei 50° wurde ebenfalls in einem Wasserthermostaten gemessen, in dem aber das Wasser zur Vermeidung des Verdampfens und des damit verbundenen starken Wärmeverlustes mit einer Schicht von flüssigem Paraffin bedeckt war.

Um auch bei den Messungen selbst möglichste Genauigkeit zu erzielen, wurde mit der von Ulich[1]) verbesserten Meßmethode gearbeitet.

Es wurden Leitfähigkeitsmessungen bei 0, 25 und 50° bis zu sehr hohen Verdünnungen (v ≅ 100 000 Liter/Mol.) an folgenden 12 Salzen ausgeführt: Tetraäthylammoniumpikrat, Tetraäthylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumjodid, Tetraäthylammoniumperchlorat, Tetraäthylammoniumstyphnat, Tetramethylammoniumpikrat, Isobutylammoniumpikrat, Dinitrophenylpyridoniumpikrat, Kaliumjodid, Natriumjodid, Lithiumpikrat und Bariumperchlorat, sowie bei 25° allein an den 6 Salzen: Tetramethylammoniumperchlorat, Diäthylammoniumpikrat, Diäthylammoniumchlorid, Isobutylammoniumchlorid, Diphenylguanidoniumpikrat und Diphenylguanidoniumperchlorat.

Dichtemessungen an Salzen und Solvens und Viskositätsmessungen wurden zur Ergänzung ausgeführt.

Mit Hilfe der gewonnenen Leitfähigkeitsdaten wurden einige bekannte Methoden zur Extrapolation auf unendliche Verdünnung einer Prüfung unterzogen.

[1]) Zeitschrift für physikal. Chemie **115**, 377 (1925).

Das Kohlrausch - Debye - Hückel'sche Quadratwurzelgesetz: $\Lambda_\infty = \Lambda_v + a\sqrt{c}$ erwies sich für hohe Verdünnungen als gut anwendbar und wurde zur Extrapolation verwendet. Auch die Walden-sche $d_v$-Formel lieferte für typische starke Salze eine geeignete und schnelle Extrapolationsmöglichkeit.

Einige Salze, die sich sonst durchaus normal verhalten, zeigten in Aceton bei größeren Konzentrationen sehr niedrige Leitfähigkeitswerte, bei höheren Verdünnungen dagegen stieg die Leitfähigkeit enorm an. Diese wurden als „schwache", bzw. „mittelstarke" Salze den typischen „starken" Salzen gegenüber bezeichnet. Für diese „schwachen" Salze schien das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz Gültigkeit zu haben, ähnlich wie es für schwache Säuren und Basen in Wasser der Fall ist. Bei den „starken" und „mittelstarken" Salzen dagegen stieg mit zunehmender Konzentration die Affinitätskonstante stark an: das Verdünnungsgesetz ist für starke Salze in Aceton ebensowenig gültig wie in Wasser.

Das Kohlrausch'sche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen wurde in Aceton bestätigt.

Weiterhin wurde der Zusammenhang zwischen Viskosität und Leitvermögen untersucht. Das Stokes'sche Gesetz wurde für alle Salze von $t = 0^0$ bis $t = 50^0$ als gültig befunden. Auch die Walden'sche Regel $\Lambda_\infty \eta_\infty = \text{konst.}$ fand sich bei den beiden großionigen Salzen: Tetraäthylammoniumpikrat und Tetraäthylammoniumstyphnat bestätigt.

Auf Grund dieser Regel wurden, ausgehend vom Tetraäthylammoniumpikrat, Ionenbeweglichkeiten berechnet. Es ergaben sich bei 25° folgende Beweglichkeiten:

Tetraäthylammonium $^+$ = 93,1; Tetramethylammonium $^+$ = 102,8; Diäthylammonium $^+$ = 91,4; Isobutylammonium $^+$ = 92,4; Dinitrophenylpyridonium $^+$ = 67,3; Diphenylguanidonium $^+$ = 91,7; Lithium $^+$ = 70,8; Kalium $^+$ = 69,7; Natrium $^+$ = 68,6; ½ Barium $^+$ = 85,6; Pikrat $^-$ = 84,2; Chlor $^-$ = 105,0; Perchlorat $^-$ = 115,6; Jod $^-$ = 115,6; ½ Styphnat $^-$ = 115.

Adlers Erben G.m.b.H., Rats- u. Universitäts-Buchdruckerei, Rostock